

Mineraloško istraživanje klinoptilolita, plagioklasa i seladonita iz tufa Donjeg Jesenja u Hrvatskom Zagorju

Darko TIBLJAŠ i Stjepan ŠČAVNIČAR

*Mineraloško-petrografski zavod, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Demetrova 1, YU — 41000 Zagreb*

Klinoptilolit se u tufovima Donjeg Jesenja pojavljuje u osnovi ili u devitrificiranim fragmentima stakla, u zrnima veličine do 0,01 mm. Omjer Si/Al veći od 4, vrlo malo dvovalentnih kationa, difraktogram praha te termička stabilnost pokazuju da je riječ o tipičnom klinoptilolitu. Isti zaključak dobiven je uvrštenjem naših podataka u dijagrame izvedene iz analize ovisnosti parametra jedinične ćelije o kemijskom sastavu za 46 minerala heulanditske grupe (podaci iz literature). Klinoptilolit je nastao dijagenozom tonjenja alteracijom kiselog vulkanskog stakla na temperaturi između 40 i 90 °C. Provedena optička, kemijska, IR spektroskopska i rendgenografska istraživanja pokazuju da su porfiroklasti plagioklasa visokotemperaturni andezin. Kao produkt alteracije vulkanskog stakla utvrđen je, uz klinoptilolit, i seladonit.

Clinoptilolite occurs in the tuffs from Jesenje in groundmass or in devitrified glass shards, as small grains up to 0,01 mm in size. Si/Al ratio, low content of divalent cations, X-ray powder pattern and thermal behaviour revealed that this is typical clinoptilolite. Same conclusion was obtained by introducing our data into diagrams which give relation between unit cell dimensions and chemical composition. The diagrams were constructed on the basis of statistical analysis of published data for 46 heulandite group minerals. Optical, chemical, IR-spectroscopic and X-ray investigations showed that plagioclase phenocrysts are high temperature andesines. Celadonite is, beside clinoptilolite, one of the alteration products of volcanic glass.

UVOD

U dolini potoka Velika Ravnišćica kod sela Donje Jesenje sjeverno od Krapine pojavljuju se piroklastične stijene miocenske starosti. Golub i Brajdić (1969) su u okviru istraživanja tih stijena ustanovili da je osnova tufova uglavnom devitrificirana i da se kao jedan od produkata alteracije javlja klinoptilolit, zeolit iz skupine heulandita. Kako kod zeolita iz heulanditske skupine postoji problem točne identifikacije, našim se istraživanjima, uz ostalo, nastojalo i jednoznačno determinirati zeolit u ovim stijenama.

Skupina heulandita obuhvaća minerale različitog sastava. Tako omjer Si/Al varira od otprilike 2,7 do 5,4 i postoje gotovo svi članovi unutar tih granica, ali najviše članova ima omjer između 2,7 i 3,2 te 4,3 i 5,2 (Mutton, 1960; Boles, 1972 te Alietti i dr., 1977). U svom je radu Boles (1972) predložio omjer Si/Al = 4 za granicu između heulandita

t. j. članova s omjerom Si/Al manjim od 4 i klinoptilolita koji imaju viši sadržaj silicija. Osim ovako velikih promjena omjera Si/Al, minerali dvi-ju podskupina se razlikuju i po sadržaju izmjenjivih kationa. Tako je kod članova s niskim omjerom Si/Al kalcij dominantan kation, dok su Na i K dominantni u klinoptilolitima odnosno članovima s visokim sadržajem Si.

Za razliku od vrlo promjenljivog kemijskog sastava kristalna struktura je praktično identična kod svih članova grupe. To su alumosilikati s vodom; osnovna kristalna rešetka, koja se sastoji od Si i Al atorna tetraedrijski okruženih kisikom, je ista kod heulandita i klinoptilolita, a razlike su u sadržaju pojedinih kationskih položaja (Koyama i Takeuchi, 1977). Zbog praktično identične strukture rendgenogrami praha dva minerala su vrlo slični, a dimenzije jediničnih ćelija se vrlo malo razlikuju. U okviru našeg istraživanja statistički su obrađeni dostupni literaturni podaci o mineralima iz skupine heulandita s namjerom da se ustanovi da li postoji ovisnost dimenzija jedinične ćelije o kemizmu.

Na sreću pojedini članovi grupe mogu se razlikovati po termičkoj stabilnosti. Na temelju njihovog termičkog ponašanja Alietti (1972) i Boles (1972) podijelili su grupu u tri podgrupe:

- heulandit 1 — kod grijanja na približno 400 °C primarna faza A kod koje je $d(020) \approx 8,95 \text{ \AA}$ potpuno prelazi u kontrahiranu B fazu kod koje je $d(020) \approx 8,2 \text{ \AA}$, a ta kontrahirana faza je stabilna na zraku. Grijanjem na 550 °C rešetka se potpuno razori.
- heulandit 2 — prilikom grijanja na 400 °C uz primarnu A fazu pojavljuje se kontrahirana B faza i/ili intermedijarna I faza s $d(020) \approx 8,7 \text{ \AA}$. Faza B pokazuje tendenciju prijelaza u fazu I, a ova u A fazu. Oštra difrakcijska slika se dobija i nakon grijanja na 550 °C.
- klinoptilolit — kod grijanja na 400 °C ne dolazi do kontrakcije, a rešetka je stabilna sve do 750 °C.

Osim klinoptilolitu pažnja je u ovom radu posvećena i drugim mineralima navedenog tufa, pa su analizirani plagioklasi i zelenkasti listićavi mineral, koji do sada nije bio precizno determiniran.

Ovaj rad predstavlja dio programa detaljnih mineraloških istraživanja zeolita u sedimentnim stijinama Hrvatske, koja su započeli Šćavnićar S. i dr. (1983) analizom analcimskih naslaga u Poljanskoj (Slavonija), i koja se financiraju prvenstveno sredstvima Samoupravne interesne zajednice za znanstvena istraživanja SRH.

EKSPERIMENTALNE METODE

U toku rada korištene su slijedeće metode istraživanja: difrakcija rendgenskih zraka, infracrvena spektroskopija, optička istraživanja na polarizacijskom mikroskopu, elektronska mikroskopija, a načinjeno je i nekoliko kemijskih analiza. Separacijom pomoću Frantzovog izodinamskog separatora, teških tekućina te završnim čišćenjem pomoću stereo-

-mikroskopa, nastojalo se dobiti što čišće uzorke za potrebe tih analiza. Snimanja difraktograma praha vršena su brojačkom tehnikom (proporcionalni brojač) na Philipsovom vertikalnom goniometru s grafitnim monokromatorom i uz zračenje od bakarne antikatode. Osim čistog materijala sniman je i materijal s internim standardom. Kao interni standard korišten je NaCl p. a. Položaj maksimuma očitavan je na 2/3 njihove visine, a za određivanje relativnih intenziteta korištena je njihova visina. Podaci dobiveni rendgenografskom analizom statistički su obrađeni pomoću računara. Račun dimenzija jedinične ćelije vršen je pomoću kompjuterskog programa POWDER (Lindqvist i Wengelin, 1967) i provode se u nekoliko koraka. Najprije su indicirani samo refleksi kod kojih nije bilo dvojbe o indeksima i na temelju tih refleksa izračunati su prvi približni parametri jedinične ćelije. Iz tih dimenzija jedinične ćelije pomoću programa APPLECRYST 83 (Kennard, 1984) i vlastitog programa za proračun međumrežnog razmaka, izračunati su položaji refleksa određenih (zadanih) indeksa, pa su na temelju toga mogli biti indicirani daljnji opaženi refleksi. Iz tako povećanog broja indiciranih refleksa ponovo je izračunata jedinična ćelija. Postupak je ponavlján dok nisu indicirani gotovo svi opaženi refleksi odnosno dok se nije dobila zadovoljavajuća točnost rezultata. Za račun nisu korišteni refleksi koji su ili slabi ili široki kao i oni koji se podudaraju s refleksima drugih u uzorku prisutnih minerala.

Uzorak plagioklasa snimljen je na infracrvenom spektrometru u području od 4000 do 400 cm^{-1} . Korišten je instrument Perkin Elmer IR 397, a uzorak je pripremljen kao KBr pastila. IR spektar snimila je Mira Šibenik-Student u Zemaljskom muzeju u Sarajevu.

Snimke na elektronskom mikroskopu JOEL JSM P15 načinio je Vlado Segala u Zavodu za montanistiku u Ljubljani.

Klinoptilolit je kemijski analiziran klasičnom gravimetrijskom silikatnom analizom, jer je na raspolaganju bila dovoljno velika količina, ali relativno nečistog uzorka. Plagioklas je analiziran metodom plazma emisione spektrometrije, a korišten je instrument ARL ICP 35000C, koji je konstruiran za rad s tekućim uzorcima. Uzorak je bio preveden u tekuće stanje taljenjem smjese potpuno suhog odnosno izžarenog uzorka i litijeveg metaborata (LiBO_2) u grafitnom lončiću na 1000 °C. Talina je otopljena u 10% dušičnoj kiselini, a eventualno prisutni grafit je ofiltriran. U uzorku su određivani slijedeći elementi: Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na i K. Kod određivanja plagioklasa kalij je bio ispod granice detekcije. Otopinu veće koncentracije koja bi bila potrebna za određivanje kalija nije bilo moguće prirediti zbog nedovoljne količine materijala. Analizu plagioklasa su izvršili Vladimir Bermanec i Zlatko Hudovsky u Zavodu za analitičku kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.

OPIS I KARAKTERISTIKE MINERALA

U okviru ovog rada detaljno su mineraloški istražene piroklastične stijene koje se pojavljuju u dolini potoka Velika Ravnišćica kod sela Donje Jesenje sjeverno od Krapine u Hrvatskom zagorju. Te stijene su petrološki obradili Golub i Brajdić (1969).

Stijene imaju kristalno-vitroklastičnu psamitsku strukturu s pelitnom strukturom veziva (Polovinkina i dr., 1948) (sl. 1, Tabla I). Osnova se sastoji od tipičnih čestica stakla koje su povezane sitnijim materijalom i najvećim je dijelom devitrificirana. Čestice stakla su obrubljene seladonitom, a unutar čestica kao produkt alteracije javlja se klinoptilolit. U takvoj osnovi vrlo su česti utrusci plagioklasa, a rijetko dolaze listići biotita. Česta je izmjena proslojaka s različitim količinom porfiroklasta. Uz klinoptilolit, plagioklase i seladonit rendgenografski su utvrđeni još kristobalit, kvarc i ilmenit. Osim klinoptilolita, kojeg u tufovima prema podacima M. Šiljka ima oko 24 tež. % (Golub i Brajdić, 1969), tokom ovih istraživanja rendgenografski nije utvrđen nijedan drugi zeolit, ali su u uzorcima promatranim pomoću elektronskog mikroskopa, doduše samo na par mjesta, uočene vlaknate forme (sl. 2, Tabla II), koje su inače tipične za mordenit (Mumpton i Ormsby, 1978).

Klinoptilolit

Klinoptilolit se u tufovima iz Donjeg Jesenja javlja kao jedan od produkata alteracije vulkanskog stakla. Dolazi ili u osnovi ili u devitrificiranim fragmentima stakla, u zrnima vrlo malih dimenzija (najčešće oko 0,01 mm ili manje, a vrlo rijetka su zrna veličine do 0,02 mm). Bezbojan je, jasnog negativnog reljefa i vrlo malog dvoloma, gotovo je izotropan (sl. 2, Tabla I). Pomoću elektronskog mikroskopa uočeni su kristali pločastog habitusa (sl. 3, Tabla II) koji je dominantan kod klinoptilolita u sedimentima (Mumpton i Ormsby, 1978).

Zbog načina pojavljivanja bilo je teško dobiti čisti materijal za kemijsku i rendgenografsku analizu. Stijena je smrvljena, materijal je prosijan, a frakcija od 0,150 mm je separirana magnetskim izodinamskim separatorom. Nemagnetična frakcija je dalje separirana pomoću teških tekućina (smjesa bromoforma i alkohola). Za analize korištena je frakcija lakša od 2,3 g/cm³. Tako dobiveni materijal bio je relativno čist; rendgenografski su utvrđene male primjese seladonita i kristobalita.

Separirani uzorak klinoptilolita analiziran je klasičnom kvantitativnom gravimetrijskom silikatnom analizom. Rezultati analize prikazani su u tabeli 1. Na temelju rezultata kemijske analize načinjen je proračun kristalokemijske formule. Kako je E% (Gottardi i Galli, 1985)* za tako izračunatu formulu iznosio 13,29%, pretpostavljeno je da je sve željezo vezano u seladonit, pa su oduzete i odgovarajuće količine drugih elemenata potrebnih za stvaranje seladonita. Kad se iz ostatka proračunala formula klinoptilolita, dobijen je vrlo mali E% (0,71%). Formulski koeficijenti za oba slučaja prikazani su u tabeli 1. Omjer Si/Al koji je veći od 4 i vrlo mala količina dvovalentnih kationa ukazuju da se u slučaju materijala iz Jesenja radi o »klasičnom« klinoptilolitu.

U tabeli 2 prikazani su rendgenografski podaci za klinoptilolit iz Donjeg Jesenja zajedno s vrijednostima izračunatim pomoću kompjuter-

$$* E\% = \frac{(Al + Fe) - (Li + Na + K) - 2(Mg + Ca + Sr + Ba)}{(Li + Na + K) + 2(Mg + Ca + Sr + Ba)} \times 100$$

E% u idealnoj analizi iznosi 0%, a da bi analiza bila zadovoljavajuća E% mora biti manji od 10%

Tabela — Table 1.
Kemijska analiza klinoptilolita iz Donjeg Jesenja
 Chemical analysis of clinoptilolite from Donje Jesenje

	%	koeficijenti u formuli* coefficients in the chemical formulae	
		(1)	(2)
SiO ₂	68,49	30,04	30,44
Al ₂ O ₃	9,77	5,05	5,55
Fe ₂ O ₃	2,08	0,69	
TiO ₂	tr.		
MgO	0,74	0,48	
CaO	0,71	0,33	0,37
Na ₂ O	4,35	3,70	4,07
K ₂ O	2,32	1,30	0,78
H ₂ O	11,85	17,34	18,41
	100,31		

* formula proračunata iz kompletne analize (1) odnosno nakon što su svo željezo i odgovarajuće količine drugih elemenata vezani u seladonit (2), a sve na bazi 72 kisikova atoma

formula on the basis of complete analysis (1) and after subtraction of all iron and adequate quantities of other elements ascribed to celadonite (2), all on the basis of 72 oxygen atoms

skog programa LAZY PULVERIX (Yvon i dr., 1977) iz podataka za kristalnu strukturu klinoptilolita (Alberti, 1975), te literaturnim podacima za klinoptilolit (Gottardi i Galli, 1985). Na temelju indiciranog rendgenograma načinjen je račun dimenzija jedinične ćelije; dobivene su slijedeće vrijednosti (radi usporedbe navedene su i dimenzije ćelije koje navodi Alberti (1975) za istraživani monokristal i koje smo mi koristili u računu »teoretskog« difraktograma praha u prostornoj grupi C 2/m):

Donje Jesenje	Alberti (1975)
$a = 17,6466$ (55) Å	17,637 Å
$b = 18,0071$ (83) Å	18,024 Å
$c = 7,3964$ (30) Å	7,399 Å
$\beta = 116,336$ (28)°	116,373 °

Materijal je bio podvrgnut termičkom tretmanu kojeg predlaže Allietti (1972) za prepoznavanje minerala iz grupe heulandita. Uzorak je grijan preko noći na 550 °C i nakon hlađenja od pola sata snimljen je rendgenogram. Kako je d(020) bio isti kao i kod negrijanog materijala, vidljivo je da je riječ o klinoptilolitu, što je u potpunoj suglasnosti s dobivenim kemijskim sastavom, naročito Si/Al odnosom i sadržajem kalcija.

Tabela — Table 2.
Rendgenografski podaci za klinoptilolit
 X-ray powder data for clinoptilolite

Računom dobiveni rendgenogram Calculated X-ray powder pattern			Donje Jesenje				Agoura Gottardi i Galli (1985)		
d (Å)	I	hkl	d _o (Å)	d _c (Å)	I	hkl	d (Å)	I	hkl
11,8818	3	110							
9,0120	100	020	8,952	9,004	100	020	8,95	100	020
7,9007	30	200	7,914	7,908	35	200	7,93	13	200
6,8425	1	11 $\bar{1}$							
6,7707	13	20 $\bar{1}$	6,758	6,769	13	20 $\bar{1}$	6,78	9	20 $\bar{1}$
6,6289	8	001	6,617	6,629	9	001			
5,9409	4	220	5,9375	5,9414	4	220	5,94	3	220
5,6158	2	130					5,59	5	130
5,4132	1	22 $\bar{1}$							
5,3399	4	021	5,3530	5,3382	2	021			
5,2389	13	31 $\bar{1}$	5,2338	5,2390	11	31 $\bar{1}$	5,24	10	31 $\bar{1}$
5,1083	19	111	5,1081	5,1096	22	111	5,12	12	111
5,0557	6	310							
4,6633	14	13 $\bar{1}$	4,6513	4,6601	20	13 $\bar{1}$	4,65	19	13 $\bar{1}$
4,3474	4	40 $\bar{1}$	4,3490	4,3489	4	40 $\bar{1}$	4,35	5	40 $\bar{1}$
3,9858	34	131	3,9759	3,9849	20	131	3,976	61	131
3,9606	25	330	3,9619	3,9609	20	330			
3,9503	13	400	3,9515	3,9538	20	400	3,955	63	330 400
3,9156	14	42 $\bar{1}$	3,9171	3,9160	5	42 $\bar{1}$ *			
3,9142	16	240	3,9035	3,9122	18	240	3,905	48	240
3,8333	5	221					3,835	7	221
3,7512	2	24 $\bar{1}$					3,738	6	24 $\bar{1}$
3,7266	<1	041					3,707	5	041
3,6981	5	20 $\bar{2}$	3,6956	3,6969	4	20 $\bar{2}$			
3,5520	9	31 $\bar{2}$	3,5477	3,5507	13	31 $\bar{2}$	3,554	9	31 $\bar{2}$
3,5104	1	11 $\bar{2}$					3,513	4	11 $\bar{2}$
3,4595	4	51 $\bar{1}$	3,4662	3,4611	2	51 $\bar{1}$ *			
3,4212	21	22 $\bar{2}$	3,4166	3,4198	26	22 $\bar{2}$	3,424	18	22 $\bar{2}$
3,3854	11	40 $\bar{2}$	3,3835	3,3846	15	40 $\bar{2}$	3,392	12	40 $\bar{2}$
3,3840	2	311							
3,3145	8	002	3,3240	3,3149	15	002*	3,316	6	002
3,1691	19	42 $\bar{2}$	3,1644	3,1681	28	42 $\bar{2}$	3,170	16	42 $\bar{2}$
3,1286	12	44 $\bar{1}$	3,1146	3,1278	13	44 $\bar{1}$ *	3,120	15	44 $\bar{1}$
3,1026	1	33 $\bar{2}$							
3,0748	10	13 $\bar{2}$	3,0747	3,0735	11	13 $\bar{2}$	3,074	9	13 $\bar{2}$

d (Å)	I	hkl	d _o (Å)	d _c (Å)	I	hkl	d (Å)	I	hkl
2,0183	2	75̄2	2,01698	2,01804	3	75̄2 64̄3	2,016	2	75̄2 64̄3
2,0179	2	64̄3		2,01719					
1,9868	<1	190	1,95846	1,95917	4	15̄3 84̄1	1,974	4	190
1,9599	3	15̄3		1,96013					
1,9594	2	84̄1							
1,9578	1	84̄2	1,93716	1,94029	3	91̄3* 641*			
1,9395	2	91̄2		1,93594					
1,9350	2	641							
1,8490	1	40̄4	1,82750	1,82078	2	31̄4*			
1,8213	2	31̄4							
1,8024	1	010.0	1,76994	1,76897	3	77̄2			
1,7740	2	481							
1,7695	4	77̄2							
1,7527	1	39̄2							
1,7512	2	334							
1,7393	2	010.1							
1,7314	2	391							

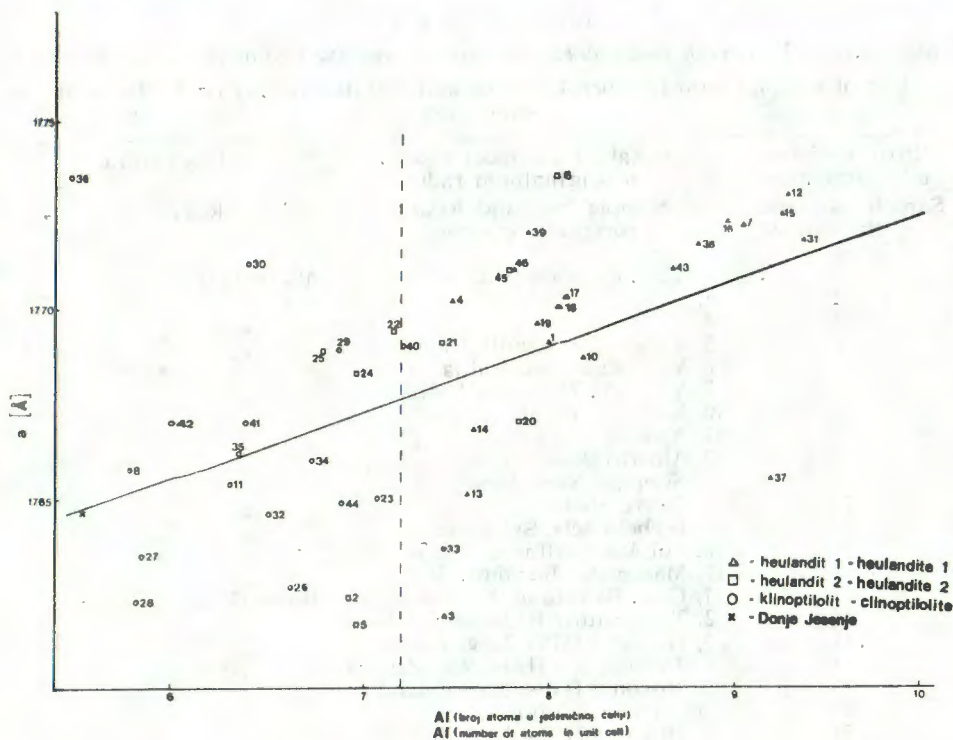
Refleksi označeni zvjezdicom nisu korišteni kod računa jedinične ćelije.

Reflections marked with star were not used in calculations of unit cell dimensions.

U okviru rada pokušalo se analizom literaturnih podataka ustanoviti da li postoji veza između dimenzija jedinične ćelije i kemijskog sastava kod zeolita iz grupe heulandita. U tabeli 3 navedene su reference koje su pri tom korištene.

Veza između sastava i dimenzija jedinične ćelije ispitivana je i ranije. B o l e s (1972) je ustanovio na temelju vlastitih istraživanja da s porastom količine Al i dvovalentnih kationa rastu parametar a i c jedinične ćelije, kut β , kao i površina ac ravnine (površina = $a \times c \times \sin \beta$), što je protumačio različitim dužinama veze Si-O odnosno Al-O. On također navodi da brid b jedinične ćelije raste s porastom količine Mg. Na temelju statističke obrade literaturnih podataka H a w k i n s (1974) je zaključio da brid c jedinične ćelije raste s porastom količine Al, te da su brid a i kut β obrnuto proporcionalni količini Fe. On nije uočio vezu između sadržaja Mg i veličine brida b .

Na temelju literaturnih podataka, pomoću kompjuterskog programa izračunata je metodom najmanjih kvadrata krivulja koja daje međusobnu ovisnost različitih parametara, a zatim su na temelju tih proračuna nacrtani dijagrami. Analiza tih dijagrama pokazala je da ne postoji pravilna veza između količina Mg i brida b jedinične ćelije, kao ni između sume dvovalentnih kationa i površine ac ravnine, što je suprotno od zaključaka B o l e s a (1972). Također je uočeno da brid a i c jedinične ćelije, odnosno površina ac ravnine ovise o količini Al odnosno Si. Te dimenzije jedinične ćelije pokazuju tendenciju rasta s porastom sadržaja Al u jediničnoj ćeliji. Na slici 1 prikazana je ovisnost brida a o sadržaju Al u jedini-



Sl. 1. Dijagram ovisnosti brida a jedinične ćelije o sadržaju Al. Brojevi se odnose na tabelu 3. Vertikalna isprekidana linija označava omjer $\text{Si}/\text{Al} = 4$, a to je granica između heulandita i klinoptilolita prema Bolesu (1972).

Fig. 1. Plot of a unit cell dimension against Al ions/unit cell. Numbers refer to Table 3. Dashed line represents $\text{Si}/\text{Al} = 4$, the proposed boundary between heulandite and clinoptilolite according to Boles (1972).

čnoj ćeliji, a slični su i dijagrami ovisnosti brida c , odnosno površine ac ravnine o sadržaju Al. Na dijagramima je vidljivo da postoji dosta veliko rasipanje točaka oko linije koja je dobivena metodom najmanjih kvadrata, što može biti uzrokovano time što dimenzije ćelije ne ovise samo o količini Si i Al, ali i time što su korišteni podaci više autora, koji su radili različitim metodama, a vrlo često su imali probleme s dobivanjem čistog materijala. Također je nacrtan i dijagram koji daje međusobnu ovisnost bridova a i c (slika 2) iz kojeg je vidljivo da većina klinoptilolita pada u jedno područje dok većina heulandita pada u drugo. Zbog već ranije spomenutog velikog rasipanja točaka, može se zaključiti da se samo na bazi jedinične ćelije ne može sa sigurnošću tvrditi da li je neki materijal klinoptilolit ili heulandit.

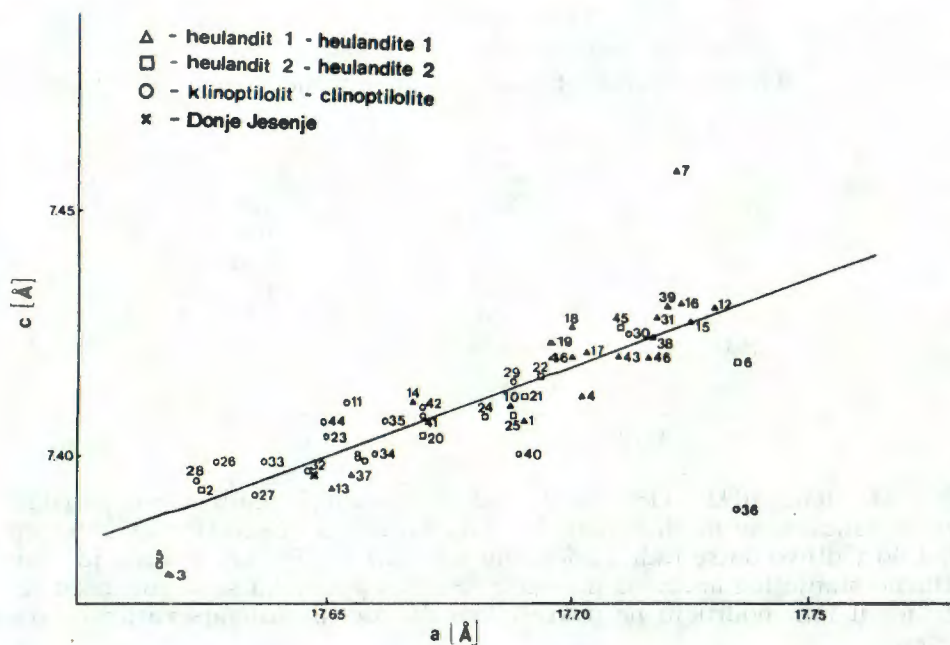
Plagioklasi

U devitrificiranoj osnovi nalaze se porfiroklasti plagioklasi, koji su vrlo rijetko idiomorfni, najčešće se radi o krhotinama. Najčešći su pres-

Tabela — Table 3.

Popis uzoraka korištenih kod računa ovisnosti dimenzija jedinične ćelije o sastavu
 List of samples used for correlation of unit cell dimensions with chemical composition

Broj korišten u dijagramima Sample No. used in this study	Lokalitet i oznaka uzorka u originalnom radu Sample No. and locality (original reference)	Literatura Reference
1	1, Valle di Fassa, Italija	Alietti (1972)
2	3, "	"
3	4, "	"
4	5, Valle dei Zuccanti, Italija	"
5	6, Valle di Fassa, Italija	"
6	7, Valle dei Zuccanti, Italija	"
7	10, Kozakov, CSSR	"
8	11, Agoura, Kalifornija	"
9	12, Alberto Bassi, Italija	"
10	13, Summit, New Jersey	"
11	14, Pierre Shale	"
12	15, Giebelsbach, Svicarska	"
13	16, Col Aut, Buffaure, Italija	"
14	17, Masonade, Buffaure, Italija	"
15	1, Cape Blomidon, Nova Škotska	Boles (1972)
16	2, Taringatura Hills, Novi Zeland	"
17	3, Hokonui Hills, Novi Zeland	"
18	4, Taringatura Hills, Novi Zeland	"
19	5, Hokonui Hills, Novi Zeland	"
20	6, Challis, Idaho	"
21	7, Hokonui Hills, Novi Zeland	"
22	8, "	"
23	9, Yellowstone N. P., Wyoming	"
24	10, Shizuma, Japan	"
25	11, Taringatura Hills, Novi Zeland	"
26	12, San Bernardino Country, Kalifornija	"
27	13, Hector, Kalifornija	"
28	14, "	"
29	1, Gem Hill, Kalifornija	Sheppard, R. A. i dr. (1965)
30	2, Last Chance Canyon, Kalifornija	"
31	Faroeroi	Alberti (1972)
32	1, Agoura, Kalifornija	Alberti (1975)
33	2, Alpe di Siusi, Italija	"
34	1, Kuruma Pass, Japan	Koyama i Takeuchi (1977)
35	2, Agoura, Kalifornija	"
36	Canadon Hondo, Patagonija	Mason i Sand (1960)
37	Campegli, Ligurija, Italija	Gottardi i Galli (1985)
38	RS-SC-1, Blairmore Group, Alberta	Miller i Ghent (1973)
39	Garbagna, Alessandria, Italija	Passaglia i Vezzalini (1985)
40	Waitemata Group, Novi Zeland	Sameshima (1978)
41	A, DSDP 259, Indijski ocean	Boles i Wise (1978)
42	2, Agoura, Kalifornija	Gottardi i Galli (1985)
43	Gunnadah, N. S. W., Australija	Johnson i dr. (1985)
44	D, DSDP 5, sjeverni Atlantik	Boles i Wise (1978)
45	F, DSDP 214, Indijski ocean	"
46	Tangihua, New Zeland	Sameshima (1978)

Sl. 2. Dijagram ovisnosti a i c brida jedinične ćelije.Fig. 2. Plot of a unit cell dimension against c unit cell dimension.

jeci veličine 0,2 mm x 0,1 mm, ali su opažena i zrna veličine 1,2 mm x 0,7 mm. Većina zrna je svježa. Mjerenjima na teodolitnom mikroskopu određen je njihov sastav po Fedorovljevoj metodi (Fed i u k, 1961), a mjereno je i kut optičkih osi. Srednja vrijednost izvršenih mjerenja pokazuje da se radi o andezinima (44% an) s visokotemperaturnom optikom. Dobiveni rezultati dobro se slažu s ranije izvršenim mjerenjima (Golub i Brajdić, 1969).

Za potrebe ostalih istraživanja odvojen je čisti materijal. Nemagnetična frakcija dobivena Frantzovim izodinamskim magnetskim separatorom separirana je teškim tekućinama. Frakcija teža od 2,3 g/cm³ pročišćena je uz pomoć stereomikroskopa. Tako sakupljeni materijal kemijski je analiziran metodom plazma emisijske spektrometrije. Dobiveni rezultati prikazani su u tabeli 4.

Relativno velika količina vode ukazuje da usprkos velikoj pažnji kod separacije najvjerojatnije nije dobiven potpuno čist uzorak. Formula proračunata na bazi 8 kisikovih atoma glasi:



Iz formule se vidi manjak Ca za približno 0,1 atom. Nažalost zbog nedostatka odgovarajućeg uzorka analiza se nije mogla ponoviti.

Snimljen je infracrveni apsorpcijski spektar čistog materijala. Dobivene su apsorpcije sa sljedećim valnim brojevima: 427, 464, 542, 585, 627,

Tabela — Table 4.

Kemijska analiza plagioklasa iz Donjeg Jesenja
 Chemical analysis of plagioclase from Donje Jesenje

	%	f
SiO ₂	57,66	2,61
Al ₂ O ₃	26,57	1,42
Fe ₂ O ₃	0,27	0,01
MgO	0,08	0,005
CaO	7,37	0,36
Na ₂ O	6,11	0,54
H ₂ O	1,50	
	99,56 %	

E % = 12,60 %

754, 941, 1002, 1092 i 1150 cm⁻¹. Podaci karakterističnih apsorpcijskih vrpca nanoseni su na dijagram Hafnera i Lavesa (1957), iz kojeg je bilo vidljivo da se radi o andezinu s približno 47% an. Kakvo je strukturno stanje tog andezina ne može se iz tih podataka sa sigurnošću reći, jer u tom području ne postoji krivulja za visokotemperaturni varijetet.

Također je snimljen i rendgenogram praha istog materijala. Indicirani rendgenogram poslužio je za račun dimenzija jedinične ćelije i dobivene su slijedeće vrijednosti:

$$a = 8,164 (5) \text{ \AA}$$

$$b = 12,854 (9) \text{ \AA}$$

$$c = 7,106 (4) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 93,45 (6)^\circ$$

$$\beta = 116,33 (4)^\circ$$

$$\gamma = 90,08 (4)^\circ$$

$$V = 666,81 \text{ \AA}^3$$

Rendgenografski podaci prikazani su u tabeli 5.

Dobiveni rendgenografski podaci kao i sastav dobiven mjerenjima na teodolitnom mikroskopu korišteni su za određivanje strukturnog stanja plagioklasa. Za to određivanje upotrebljeni su dijagrami Bambera i dr. (1967), Krolla i Ribbea (1980) te Krolla (1983). Na temelju tih dijagrama moglo se zaključiti da se radi o visokotemperaturnom andezinu kod kojeg je struktura djelomično uređena.

Seladonit

Tufovi Donjeg Jesenja najčešće su zelene boje, pa se tokom rada pokušalo odrediti koji mineral uzrokuje obojenje stijene. U svom radu Golub i Brajdić (1969) navode da je u tufovima prisutan zeleni listićavi mineral i na temelju dostupnih podataka pretpostavili su da bi to mogao biti ili glaukonit ili mineral iz grupe klorita.

Tabela — Table 5.
 Rendgenografski podaci za plagioklas iz Jesenja
 X-ray powder data for plagioclase from Jesenje

d_o (Å)	d_c (Å)	I	hkl	d_o (Å)	d_c (Å)	I	hkl
6,398	6,412	3	020	2,4119	2,4157	1	15 $\bar{1}$
6,344	6,354	6	001	2,3751	2,3812	1	310
4,6805	4,6750	1	02 $\bar{1}$	2,3751	2,3739	1	240
4,0401	4,0392	9	20 $\bar{1}$	2,3037	2,2982	1	33 $\bar{1}$
3,8900	3,8826	5	1 $\bar{1}$ 1	2,2869	2,2857	1	33 $\bar{1}$ *
3,7509	3,7525	16	111	2,2684	2,2667	1	13 $\bar{1}$ *
	3,7423		130	2,2199	2,2217	1	24 $\bar{2}$
3,6420	3,6410	8	130	2,1398	2,1370	10	060
	3,6257		13 $\bar{1}$	2,1217	2,1173	3	241
3,4716	3,4726	3	11 $\bar{2}$	2,1043	2,1021	2	151
3,3961	3,3692	7	11 $\bar{2}$	1,98643	1,98550	2	061
	3,2053		20 $\bar{2}$		1,98876		3 $\bar{1}$ 1
3,2135	3,2204	58	220	1,94263	1,94127	1	22 $\bar{2}$ *
	3,2061		040	1,92094	1,92169	1	42 $\bar{2}$
3,1798	3,1770	100	002	1,87838	1,87625	2	222
3,1404	3,1343	8	220	1,87258	1,87114	2	260
3,0158	3,0110	3	13 $\bar{1}$	1,85185	1,84902	1	403
2,9440	2,9439	6	0 $\bar{4}$ 1	1,84622	1,84393	1	33 $\bar{1}$ *
2,9327	2,9270	5	02 $\bar{2}$	1,83067	1,82833	5	400
2,8347	2,8360	6	131	1,79326	1,79384	3	113
2,6533	2,6517	2	13 $\bar{2}$	1,77387	1,77322	4	204
2,5204	2,5215	10	24 $\bar{1}$	1,74543	1,74561	2	26 $\bar{2}$
2,5068	2,5010	3	24 $\bar{1}$	1,71628	1,71532	2	44 $\bar{2}$
	2,4386		221	1,58163	1,58001	1	08 $\bar{1}$ *
2,4448	2,4445	1	130	1,56986	1,56998	1	424
	2,4493		240	1,53992	1,54004	1	424

Refleksi označeni zvjezdicom nisu korišteni kod računa jedinične ćelije
 Reflections marked with star weren't used for unit cell calculations

Na snimljenim rendgenogramima globalnih uzoraka često se mogao opaziti vrlo slab difuzni maksimum od 10 Å koji ukazuje na mineral iz grupe tinjaca, dok nijednom nije opažen maksimum od 14 Å koji bi odgovarao kloritima. Kako je maksimum od 10 Å u globalnim uzorcima bio vrlo slab, pokušalo se separacijom na magnetskom izodinamskom separatoru, te izdvajanjem zelenih zrna iz magnetske frakcije na stereo-mikroskopu uzorak obogatiti zelenim mineralom. Međutim, rendgenogram praha te obogaćene frakcije imao je opet difuzne i slabe refleksije, ali je ipak slaganje s podacima koje za seladonit daju Wise i Eug-

ster (1964) bilo potpuno zadovoljavajuće, što je vidljivo iz tabele 6. Osim seladonita u separiranom materijalu su ustanovljeni kao primjese klinoptilolit, kvarc koji je ujedno poslužio kao interni standard, te kristobalit koji je određen na temelju maksimuma od 4,40 Å.

Mineralna asocijacija determinirana u tufovima Donjeg Jesenja (seladonit — klinoptilolit — kvarc) je jedna od tipičnih mineralnih asocijacija koje Wise i Eugster (1964) navode za seladonit.

Parametri jedinične ćelije podudaraju se s podacima koje daju Wise i Eugster (1964), jedino je brid *c* jedinične ćelije nešto kraći kod seladonita iz Donjeg Jesenja.

Donje Jesenje	Wise i Eugster
$a = 5,243(11) \text{ \AA}$	$a = 5,23 \text{ \AA}$
$b = 9,030(5) \text{ \AA}$	$b = 9,06 \text{ \AA}$
$c = 10,056(11) \text{ \AA}$	$c = 10,13 \text{ \AA}$
$\beta = 100,60(12)^\circ$	$\beta = 100,92^\circ$

Tabela — Table 6.

Rendgenografski podaci za seladonit
X-ray powder data for celadonite

Donje Jesenje				Wise i Eugster (1964)		
hkl	d_o (Å)	d_c (Å)	I	hkl	d	I
001	9,913	9,985	65	001	9,97	47
020	4,4838	4,5153	40	020	4,53	85
11 $\bar{1}$	4,3448	4,3464	30	11 $\bar{1}$	4,35	42
021	4,1028	4,1070	20	021	4,14	37
11 $\bar{2}$	3,6216	3,6175	40	11 $\bar{2}$	3,635	80
022*				022	3,35	60
003*				003	3,318	70
112	3,0872	3,0816	15	112	3,087	80
11 $\bar{3}$	2,8810	2,8823	15	11 $\bar{3}$	2,90 B	10
023	2,6610	2,6616	25	023	2,678	75
130	2,6011	2,5992	25	130	2,604	70
13 $\bar{1}$	2,5693	2,5731	100	13 $\bar{1}$	2,580	100
13 $\bar{2}$	2,3958	2,3938	20	13 $\bar{2}$	2,402	75
040	2,2518	2,2576	7	040	2,264	18
				041	2,209	25
13 $\bar{3}$	2,1365	2,1394	10	13 $\bar{3}$	2,148	31
202	2,1279	2,1298	35	202		
005	1,9762	1,9769	10	005	2,092	10
				151	1,65 B	15
060	1,505	1,505	60	060	1,509	60

* Refleksi seladonita prekriveni spektrom kvarca
Reflections of celadonite are covered by quartz spectrum

Buckley i dr. (1978) navode da se prema međumrežnom razmaku 060 mogu razlikovati seladonit i glaukonit, jer su vrijednosti za seladonit niže od vrijednosti za glaukonit i kao granicu predložili su vrijednost od 1,510 Å. Kod materijala iz Donjeg Jesenja d(060) iznosi 1,505 Å pa bi prema tome to bio seladonit.

Wise i Eugster (1964) načinili su čitav niz eksperimenata u kojima su ispitivali stabilnost seladonita i ustanovili su da kod sintetskih seladonita brid *b* i *c* jedinične ćelije, koji se mjere kao d(060) odnosno d(003), pokazuju pravilan porast s padom fugaciteta kisika zbog promjene odnosa željezo (II) i željezo (III) iona. Andrews (1980) smatra da bi se ta relacija, uz uvjet da ta pravilnost vrijedi i za prirodne seladonite, mogla upotrijebiti za određivanje uvjeta u kojima su nastali seladoniti. Vrijednosti za seladonit iz Jesenja, d(060) = 1,505 Å i d(003) koji je izračunat iz dimenzija jedinične ćelije i iznosi 3,29 Å, su niže od najnižih vrijednosti koje su dobili Wise i Eugster i koje odgovaraju oksidativnim uvjetima, pa se može pretpostaviti da je u seladonitu iz Jesenja željezo prisutno kao feri željezo odnosno da je seladonit nastao u oksidativnoj sredini.

Detaljnim mikroskopiranjem tufova iz Jesenja ustanovljeno je da su devitrificirane čestice stakla često obložene seladonitom (sl. 3, Tabla I). Debljina ovoja je 0,01 mm ili manja. S druge strane klinoptilolit se nalazi u unutrašnjosti devitrificiranih čestica stakla. Na osnovi toga teško je nešto pouzdanije zaključiti o vremenskom slijedu nastajanja ta dva produkta alteracije stakla. Seladonit se još javlja u žilicama (sl. 1, Tabla II), listićavim nakupinama u stijeni, rjeđe unutar čestica stakla, a najvjerojatnije je prisutan i u sitnozrnatoj devitrificiranoj osnovi. U preparatima se može uočiti njegov jasan reljef, a kod većih ljuskica vidljiv je i pleohroizam u svijetlo i tamno zelenoj boji te žive interferentne boje. Takve interferentne boje nisu svugdje vidljive, najvjerojatnije zbog toga što seladonit često dolazi u sitnozrnatim agregatima.

GENEZA KLINOPTILOLITA U TUFOVIMA DONJEG JESENJA

Tufovi iz Donjeg Jesenja su marinski sedimenti u kojima je klinoptilolit najvjerojatnije nastao ili dijagenezom tonjenja ili reakcijom s perkolorirajućom vodom. Nekoliko činjenica ukazuje da se radi o marinskom, a ne o jezerskom sedimentu. Kao prvo nije uočena zonarnost koja je tipična za pojave vezane uz slana alkalna jezera. Također nisu registrirane ni soli (trona, nahkolit i halit) ni dolomikrit koji su tipični za takva jezera (Surdam i Sheppard, 1978). U takvim jezerima dominantni zeoliti koji nastaju alteracijom riolitskog stakla su phillipsit i erionit, dok su Si-bogatiji zeoliti kao klinoptilolit tipični za marinske sredine ili sredine sa svježom vodom. To je uvjetovano time što sa porastom alkalnosti raste topivost riolitskog stakla, ali odnos Si/Al opada. Geološki podaci (Aničić i Juriša, 1985) također ukazuju da je u miocenu u tom području bilo more. Na temelju do sada sakupljenih podataka ne može se sa sigurnošću reći da li je klinoptilolit nastao dijagenezom tonjenja ili djelovanjem perkolorirajuće vode zbog toga što su mlađi slojevi erodirani. Ipak vjerojatniji je postanak putem dijageneze tonjenja, jer za drugi tip je potrebna veća debljina tufnih naslaga. Ispitivane naslage

pripadale bi drugoj zoni (prema Hayu, 1978), koja je karakterizirana nastankom klinoptilolita, za što je bila potrebna temperatura od 40–90 °C, odnosno najmanja dubina tonjenja od oko 1000 metara.

Postoji više reakcija kojima može nastati klinoptilolit (Kastner i Stonecipher, 1978):

riolitsko ili andezitsko staklo → klinoptilolit
 bazaltno staklo + biogeni SiO₂ → klinoptilolit
 smektit + phillipsit + biogeni SiO₂ → klinoptilolit + paligorskit
 biogeni SiO₂ + Al + K → klinoptilolit.

U ovom slučaju potpuno je jasno da je klinoptilolit nastao alteracijom čestica vulkanskog stakla koje su vidljive u mikroskopskim preparatima. Staklo je bilo kiselo što se može zaključiti na temelju analiza tufa koje su načinili Golub i Brajdić (1969), iz kojih je vidljivo da sadrže više od 65% SiO₂. Budući da se radi o izmijenjenim stijinama prilikom zaključivanja o vrsti stakla uzet je u obzir i omjer Ti/Al. Stonecipher (1978) navodi da se prema omjeru Ti/Al mogu razlikovati kiseli od bazičnih eruptiva. Taj omjer za tufove iz Donjeg Jesenja (na temelju analize Goluba i Brajdića, 1969) iznosi 0,0197 što odgovara kiselim eruptivima. Omjer Si/Al kod klinoptilolita ovisi o izvornom materijalu, dok zastupljenost izmjenjivih kationa ovisi o sastavu intersticijske vode (Iijima, 1978). Iz analize klinoptilolita iz Donjeg Jesenja vidljivo je da je omjer Si/Al vrlo visok što opet ukazuje na kiselo staklo kao ishodišni materijal.

Primljeno: 11. 1. 1988.

LITERATURA

- Alberti, A. (1972): On the crystal structure of the zeolite heulandite. *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, 18, 129–146, Beč.
- Alberti, A. (1975): The crystal structure of two clinoptilolites. *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, 22, 25–37, Beč.
- Alietti, A. (1972): Polymorphism and crystal-chemistry of heulandites and clinoptilolites. *Amer. Mineral.*, 57, 1448–1462, Washington.
- Alietti, A., Brigatti, M. F. & Poppi, L. (1977): Natural Ca-rich clinoptilolites (heulandites of group 3) new data and review. *N. Jb. Miner. Mh.*, 493–501, Stuttgart.
- Andrews, A. J. (1980): Saponite and celadonite in layer 2 basalts, DSPS leg 37. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 73, 323–340, Berlin.
- Aničić, B. i Juriša, M. (1985): Tolmač za list Rogatec L33-68, OGG 1 : 100 000. Savezni geološki zavod, Beograd.
- Bambauer, H. U., Corlett, M., Eberhard, E. & Wiswanathan, K. (1967): Diagrams for the determination of plagioclases using X-ray powder methods. *SMPM*, 47, 333–349, Zuerich.
- Boles, J. R. (1972): Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites. *Amer. Mineral.*, 57, 1463–1493, Washington.
- Boles, J. R. & Wise, W. S. (1978): Nature and origin of deep-sea clinoptilolite. In: Sand, L. B. & Mumpton, F. A. (eds.): *Natural zeolites*. 235–243, Pergamon, Oxford.

- Buckley, H. A., Bevan, J. C., Brown, K. M. & Johnson, L. R. (1978): Glauconite and celadonite: two separate mineral species. *Mineral. Mag.*, 42, 373—382, London.
- Fediuk, F. (1961): Fjodorova mikroskopička metoda. Nakladatelstvi Československe akademie ved, Prag.
- Golub, Lj. & Brajdić, V. (1969): Piroklastične stijene kod Donjeg Jesenja (Hrvatsko Zagorje). *Geol. vjesnik*, 22, 411—422, Zagreb.
- Gottardi, G. & Galli, E. (1985): Natural zeolites. Springer Verlag, Berlin.
- Hafner, S. & Laves, F. (1957): Ordnung-Unordnung und Ultrarotabsorption. II Variation der Lage und Intensität einiger Absorptionen von Feldspalten. Zur Struktur von Ortoklas und Adular. *Z. Kristallogr.*, 109, 204—225, Wiesbaden.
- Hawkins, D. B. (1974): Statistical analyses of the zeolites clinoptilolite and heulandite. *Contr. Mineral. Petrol.*, 45, 27—36, Berlin.
- Hay, R. L. (1978): Geologic occurrence of zeolites. In: Sand, L. B. & Mumpton, F. A. (eds.): Natural zeolites. 135—143, Pergamon, Oxford.
- Iijima, A. (1978): Geological occurrences of zeolite in marine environments. In: Sand, L. B. & Mumpton, F. A. (eds.): Natural zeolites. 175—198, Pergamon, Oxford.
- Johnson, G. K., Flotow, H. E. & O'Hare, P. A. G. (1985): Thermodynamic studies of zeolites: heulandite. *Amer. Mineral.*, 70, 1065—1071, Washington.
- Kastner, M. & Stonecipher, A. (1978): Zeolites in pelagic sediments of the Atlantic, Pacific, and Indian Oceans. In: Sand, L. B. & Mumpton, F. A. (eds.): Natural zeolites. 199—220, Pergamon, Oxford.
- Kennard, C. H. L. (1984): APPLECRYST 83., a crystallographic set of programs for APPLE II. University of Queensland, Brisbane.
- Koyama, K. & Takeuchi, Y. (1977): Clinoptilolite: the distribution of potassium atoms and its role in thermal stability. *Z. Kristallogr.*, 145, 216—239, Wiesbaden.
- Kroll, H. (1983): Lattice parameters and determinative methods for plagioclase and ternary feldspars. In: Ribbe, P. H. (ed.): Feldspar mineralogy. Reviews in mineralogy, 2nd ed., Mineral. Soc. Am., Washington, D. C.
- Kroll, H. & Ribbe, P. H. (1980): Determinative diagrams for Al, Si order in plagioclases. *Amer. Mineral.*, 65, 449—457, Washington.
- Lindqvist, O. & Wengelin, F. (1967): POWDER, a program for the refinement of cell dimension and for the indexing of powder photographs. Gothenburg.
- Mason, B. & Sand, L. B. (1960): Clinoptilolite from Patagonia. The relationship between clinoptilolite and heulandite. *Amer. Mineral.*, 45, 341—350, Washington.
- Miller, B. E. & Ghent, E. D. (1973): Laumontite and barian-strontian heulandite from the Blairmore Group (Cretaceous), Alberta. *Can. Mineral.*, 12, 188—192, Toronto.
- Mumpton, F. A. (1960): Clinoptilolite redefined. *Amer. Mineral.*, 45, 351—369, Washington.
- Mumpton, F. A. & Ormsby, W. C. (1978): Morphology of zeolites in sedimentary rocks by scanning electron microscopy. In: Sand, L. B. & Mumpton, F. A. (eds.): Natural zeolites. 113—132, Pergamon, Oxford.
- Passaglia, E. & Vezzalini, G. (1985): Crystal chemistry of diagenetic zeolites in volcanoclastic deposits of Italy. *Contr. Miner. Petrol.*, 90, 190—198, Berlin.
- Polovinkina, J. I., Vikulova, M. F., Razumovskaja, J. E., Anikejeva, N. F., Solovjeva, J. V. & Komarova, A. J. (1948): Strukturi gornjih parod. Tom II. Osadočnjie parodi. Gosgeolizdat, Moskva.
- Sameshima, T. (1978): Zeolites in tuff beds of the Miocene Waitamata group, Auckland province, New Zealand. In: Sand, L. B. & Mumpton, F. A. (eds.): Natural zeolites. 309—318, Pergamon, Oxford.
- Sheppard, R. A., Gude, A. J. III & Munson, (1965): Chemical composition of diagenetic zeolites from tuffaceous rocks of Mojave Desert and vicinity, California. *Amer. Mineral.*, 50, 244—249, Washington.

- Stonecipher, S. A. (1978): Chemistry of deep-sea phillipsite, clinoptilolite, and host sediments. In: Sand, L. B. & Mumpton, F. A. (eds.): Natural zeolites. 221—234, Pergamon, Oxford.
- Surdam, R. C. & Sheppard, R. A. (1978): Zeolites in saline, alkaline-lake deposits. In: Sand, L. B. & Mumpton, F. A. (eds.): Natural zeolites. 145—174, Pergamon, Oxford.
- Šćavničar, S., Krkalo, E., Šćavničar, B., Halle, R. & Tibljaš, D. (1983): Naslage s analcimom u Poljanskoj (Slavonija, sjeverna Hrvatska). *Rad JAZU*, 404, 137—169, Zagreb.
- Wise, W. S. & Eugster, H. P. (1964): Celadonite: synthesis, thermal stability and occurrence. *Amer. Mineral.*, 49, 1031—1083, Washington.
- Yvon, K., Jeitschko, W. & Parthe, E. (1977): LAZY PULWERIX, a programme to calculate theoretical X-ray and neutron diffraction powder patterns. Univs. de Geneve.

Mineralogical investigations of clinoptilolite, plagioclase and celadonite in tuff from Donje Jesenje (Hrvatsko Zagorje)

D. Tibljaš & S. Šćavničar

In this work the results of the mineralogical investigation of three main minerals which occur in Miocene pyroclastic rocks from Velika Ravnišćica creek valley near village Donje Jesenje, northward from Krapina, are given. These rocks were investigated petrologically by Golub & Brajdić (1969); they reported that clinoptilolite occurs in the devitrified groundmass. Since there is a problem of proper determination of members of heulandite group zeolites, in present work we tried to determine the zeolite species undoubtedly. Results of the chemical analysis (Table 1), obtained X-ray powder data (Table 2), unit cell dimensions, as well as thermal stability test (according to Allieti, 1972) revealed that this is typical clinoptilolite. Clinoptilolite which is one of the alteration products of volcanic glass occurs in groundmass or in devitrified glass shards in very small grains (Fig. 2, Plate I).

In spite of that some authors (Boles, 1972 and Hawkins, 1974) had examined correlations of unit cell dimensions with chemical composition, for heulandite group minerals; because of their different conclusions, we treated statistically the available data (Table 3) for heulandite group minerals. The *a* and *c* cell dimensions as well as area of *ac* plane show the trend of increase with increase of Al for Si substitution. From the diagram which shows the variation of *a* versus *c* cell dimension it is obvious that the most clinoptilolites fall in one area while the most heulandites fall in the other. Due to great dispersion of points it is not possible to deduce chemical composition undoubtedly from these diagrams.

Plagioclases occur as phenocrysts, which are rarely idiomorphic, usually they are broken. Most grains are fresh. Optical measurements by universal stage show that plagioclases are andensines with high temperature optics. Unit cell dimensions obtained from X-ray powder data, which are given in Table 5, as well as composition deduced from optical measurements (44% an) were used for determination of order degree of Al-Si distribution. From diagrams constructed by Bamberger et al. (1967), Kroll & Ribbe (1980) and Kroll (1983) it can be seen that andensines are high temperature ones, with partially ordered distribution of Al and Si in four cation sites.

Celadonite which occurs as thin coating of glass shards, in veins, in foliated aggregates, and in fine grained groundmass is one of the alteration products of volcanic glass, too. It was determined by X-ray and optical methods.

Clinoptilolite in investigated tuffs from Donje Jesenje probably has burial diagenetic origin, and it was formed by reaction of pore water with acid volcanic

glass. Investigated rocks belong to second zone (Hay, 1978) which is characterized by formation of clinoptilolite, a temperatures between 40 and 90 °C and burial depth of at least 1000 meters.

Acknowledgements

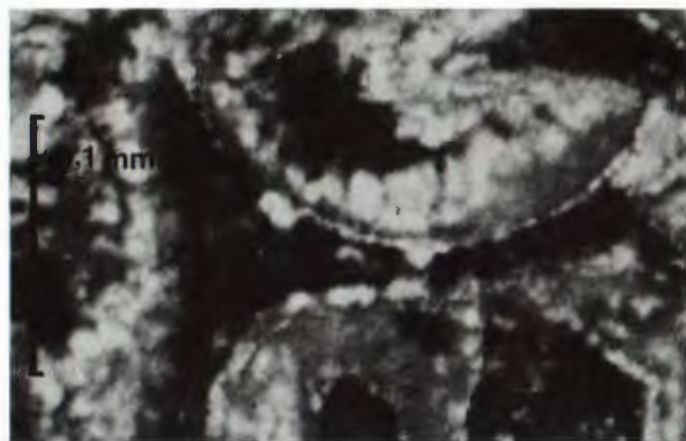
The authors wish to thank Mrs. Mira Šibenik-Studen for IR analysis, Mr. Vlado Segala for preparing SEM pictures, Mr. Vladimir Bermanec and Mr. Zlatko Hudovsky for ICP analysis.

TABLA — PLATE I

1. Tipična struktura tufa iz Donjeg Jesenja.
1. Typical structure of tuff from Donje Jesenje.
2. Klinoptilolit u devitrificiranim česticama stakla (N+).
2. Clinoptilolite in devitrified glass shards (N+).
3. Ovoj seladonita oko čestica stakla.
3. Celadonite thin coating on glass shards.



1



2



3

TABLA — PLATE II

1. Seladonit u žilici (označen strelicom) (N+).
1. Celadonite in vein (marked with arrow) (N+).
2. Tanka savijena vlakanca — mordenit?
2. Thin curved fibers — mordenite?
3. Pločasti kristalići klinoptilolita.
3. Platelike crystals of clinoptilolite.

